

增强型玻璃纤维浸润剂中沉淀物成因浅析及防止方法

苏作为, 赵立海

(河北金牛能源股份有限公司玻璃纤维分公司, 邢台 054001)

摘要: 介绍了增强型浸润剂在使用过程中产生的沉淀对生产和产品质量造成的影响, 系统分析了可能产生沉淀的各方面原因。这些原因包括水质、偶联剂、成膜剂等原料原因, 也包括配制和输送系统及过程环境等原因, 针对这些影响因素, 提出了防止出现沉淀的一些方法。

关键词: 增强型浸润剂; 沉淀; 分析; 防止方法

CAUSES OF PRECIPITATION IN REINFORCING SIZE FOR GLASS FIBERS AND ITS PREVENTION

SU Zuowei, ZHAO Lihai

(Fiberglass Division of Hebei Jinniu Energy Resources Co.Ltd, Xingtai 054001)

Abstract: Effects of precipitates formed in reinforcing size during its use on glass fiber production and product quality are described, and various possible causes for precipitation analyzed. These causes include water quality, raw materials used in the size such as coupling agent and film former as well as causes in connection with size mixing process, size delivery system and operation environment. To prevent these causes, some measures are proposed.

Key words: reinforcing size; precipitate; analysis; prevention

0 前言

浸润剂在玻璃纤维的生产和应用中起着重要作用, 没有涂敷浸润剂就不可能控制符合要求的原丝, 浸润剂能够有效改善玻璃纤维某些缺陷和改变纤维

的表面性质, 从而使其得到广泛应用。浸润剂大体上可以分为增强型、纺织型和增强纺织型浸润剂, 对于不同的玻璃纤维需要不同的浸润剂。本文就增强型浸润剂在使用过程中易出现沉淀物问题进行分析, 并提出防止沉淀形成一些方法。

增强型浸润剂在生产过程中经常产生沉淀, 很容易在循环系统的内壁上结成一层硬的薄膜状沉淀垢, 当沉淀物集多或膜垢很厚时就会造成输送不畅, 供油不足, 严重时堵塞停油, 甚至对输送设备造成

投稿日期: 2007-03-14

修改日期: 2007-05-09

作者简介: 苏作为, 男, 1979年生, 河北金牛能源股份有限公司玻璃纤维分公司, 助理工程师。

损坏。据我们统计,浸润剂输送系统上出现的问题,95%以上是由于沉淀物造成的,由设备本身造成的故障不足5%。这些沉淀物影响生产的进行,更严重的是会影响浸润剂质量,从而影响原丝及成品的质量。为了减少沉淀造成的影响,我们从原料、用水、配制工艺、过程温度控制及系统的使用等方面对沉淀的成因进行浅析,对其有了一定的认识,并愿与同行交流讨论,以指导生产,减少沉淀影响。

1 原材料

浸润剂的原材料主要就是水、偶联剂、成膜剂及其他的辅助原料等,下面分别分析各原料带来沉淀的原因和防止方法。

1.1 配制用水

配制增强型浸润剂必须使用去离子水,这是因为一方面如果使用硬度大的水,在某些原料需要热水预处理时,使用的水中就会产生水垢,这些水垢将会成为聚合物吸附的中心,聚合物逐渐吸附积聚,形成大粒子沉淀下来;另一方面最主要原因,非去离子水中存有大量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 等离子,偶联剂的分子量与水中钙镁离子分子量之比为几十比一,这些离子极易与偶联剂中的硅醇基团结合,形成大分子量的粒子,从中沉淀下来,还会使硅烷偶联剂部分失去效果。用下表中的各水质水解的偶联剂,静止产生浑浊的时间比较,使用去离子水要比使用井水长1~2倍,使用去离子水和使用软化水,肉眼观察差别不大。

表1 本公司水质情况

	井水	软化水	去离子水
硬度/ $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$	>1	≤0.03	
电导率/ $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$	800~1 000	≤20	≤8

1.2 偶联剂

偶联剂是增强型浸润剂的一个重要组成部分,它是玻璃纤维与树脂等高分子之间连接的桥梁。目前配制浸润剂使用量最大的是硅烷偶联剂。偶联剂的储藏大都有特殊要求,如避光、避热,并且不能在

敞口容器中存放,否则会发生聚合反应,形成聚合物。我们发现某些偶联剂敞口放置,极易结块,如果稍不注意,就会引入沉淀物,并且导致偶联剂失效。所以偶联剂用完必须密封。

另外,硅烷偶联剂通常是以水溶液的形式涂敷于玻璃纤维表面的,所以硅烷偶联剂必须先水解,硅烷偶联剂水解是一个复杂的化学过程,它水解成硅烷醇的同时还进行着生成二聚体、三聚体和多聚体的过程,多聚体会沉淀,刚开始水解成硅烷醇的过程较迅速,生成二聚体、三聚体的过程较慢,放置时间较长后,就会生成大量的多聚体从水溶液中沉淀下来。水解完成后要尽快加入浸润剂其他成分,这样会缓解偶联剂的缩聚趋势,但使用时间仍然不应超过48 h。

1.3 成膜剂

成膜剂方面可能产生沉淀的原因有以下几个方面:一个是原料本身的性质,如颗粒大小、均匀度、粘度、化学稳定性和 T_g 等,某些成膜剂与空气接触,容易自聚,结皮,这是因为成膜剂中含有保护胶体,用来保证悬浮的聚合物的稳定性,成膜剂长时间暴露在空气中,使保护胶体与氧气反应,失去作用。如我们使用AF-04、AF-06、BF-09、DF-01等成膜剂此现象较明显,如果遇到此类情况,又需要使用该成膜剂,就需要过滤,去掉其中块状物。这类成膜剂就需要取料后密封好,减少与空气接触的可能性。还有一些成膜剂抗剪切力较差,浸润剂在循环系统中运行容易受到剪切破坏,稳定系统的平衡被打破,在系统中沉淀结垢。如我们使用ZF-03、ZF-04等成膜剂此现象较明显。另一方面是几种成膜剂之间的配合使用的问题,由于大多成膜剂乳液合成时需要加入辅助材料以提高自身性能,如乳化剂、保护胶体、引发剂等,它们可能是阳离子型、阴离子型或非离子型的,当它们混合使用或被引入电解质时,就会因为极性不同或发生反应导致成膜剂聚合,引起沉淀。我们在试验时发生过一种情况,为了提高纤维强度,我们在直接纱的浸润剂中加入了一种聚氨酯类成膜剂,结果出现了不匹配,表现的现象是

在单丝涂油器上浸润剂变成胶状物，缠到单丝涂油器上。以上出现的沉淀问题实际上导致成膜剂的部分失效，沉淀只是其一个表现方面。

1.4 其他辅助成分

浸润剂中往往还需要加入一些辅助成分，例如润滑剂、pH值调节剂、增塑剂、交联剂、消泡剂等，这些成分用量很小，但是在玻璃纤维的生产和制品加工过程中能起到很好的效果。

pH值调节剂是用来调节浸润剂体系稳定性的，调节酸性一般用甲酸、乙酸、草酸等，调节碱性一般用氨水、有机胺等。大多数浸润剂是在弱酸性条件下保持稳定，pH=5左右。而另外一些浸润剂需要在碱性条件下才能保持稳定。通过试验我们发现，某些浸润剂体系需要在非常窄pH值范围条件下才能保持稳定，当pH值较小的偏离此范围时，浸润剂就很容易沉淀，几个小时就会在循环系统中结一层厚厚的垢。这是因为某些成膜剂本身就含有pH稳定剂，在浸润剂配制时调整的pH值使成膜剂的稳定遭到破坏，引起成膜剂乳液自聚。所以说pH值调节剂使用不当也会引起浸润剂大量沉淀。

浸润剂中成膜剂和润滑剂中经常会含有一定的表面活性物质，在循环和使用过程中易产生大量泡沫，很多厂家加入一些消泡剂，由于浸润剂中含有的表面活性物质对消泡剂会起到增溶作用，所以加入的消泡剂会过一段时间后失去作用，需要再加入，因此消泡剂会在循环系统中积累或反应，形成口香糖状粘稠物，堵塞循环管路，而且很难除去，所以建议用量一定要少，施加要成雾状喷洒在浸润剂表面，最好不要加入消泡剂。

润滑剂也是浸润剂中一种必需的组分，它能够减小玻璃纤维在生产和再加工过程中的磨损，根据浸润剂的用途不同，其润滑剂的类型和用量都有较大不同。润滑剂多为油状，要想使其均匀混入浸润剂中，需要乳化，使W/O型变为O/W型，在乳化的过程中处理不当会产生分层。

2 配制、储存和输送系统及环境方面

2.1 配制、储存和输送系统

浸润剂的配制、储存和输送系统各厂家基本一样，主要是指计量设备、配制罐、储罐、输送管路、搅拌设备和泵等。浸润剂接触的设备器材必须使用不锈钢或玻璃或搪瓷材质，因为浸润剂乳液和铁、铜、锡等金属接触，会影响其稳定性，使其变质沉淀失效，加上大多浸润剂略成酸性，对铁质容器有一定腐蚀作用。

浸润剂的配制操作步骤是技术人员根据各种原料的性能制定的，配制人员必须按照设定的方式、次序加入各原料，禁止任何私自改变。偶联剂水解时调整搅拌电机转速，使其搅拌适合在不卷入空气的前提下速度最快，而且时间上要有保证。润滑剂的乳化要严格控制，乳化是通过高速搅拌机的桨叶旋转对粘稠的油相剪切，使其由油包水变为水包油，此过程中要仔细观察转化点，正确判断转化状态。

为了避免浸润剂在输送和储存系统产生沉淀，每个储罐和循环罐的底部都做成锥形或球形，并都配备了搅拌电机，就是为了防止浸润剂在其中长时间静止存储后会分层，分子粒度较大的原料沉淀凝结。但是原储罐的搅拌器位置较高，当储罐中余料较少，特别是同时料的用量较少，这种现象更是明显。我们现在将搅拌轴加长，在接近底部装上一个小的搅拌叶片。

其次，管路上存在的死角也是造成沉淀积累的主要原因，管路上的每个拐角、弯头都是沉淀容易积累的地方，法兰之间的垫片不合适也会造成沉淀积累，比如垫片孔径小于法兰口径，浸润剂流过垫片时被阻挡，时间一长，沉淀积聚在该处，造成管路堵塞。原设计的大循环管路向小循环管路输送浸润剂的接口部位两个接口为一用一备，备用接口如果长时间不使用，在拐弯处就会产生沉淀，甚至将接口堵死。为解决该问题，我们作了一下改造，使管路上没有死角。再有，为了避免浸润剂中的大颗粒状沉淀继续在循环系统中存在，我们在循环管路上增加了多处过滤装置。另外，浸润剂有一定的粘度和粘结作用，即使在直的管路中，长时间的流动

也会在管壁上吸附结垢。

2.2 储存和输送环境

浸润剂及原料的储存和输送有严格的环境温度控制范围，过高或过低都会产生沉淀。成膜剂乳液冷冻时水趋向于从乳液中分离出来，乳液浓度增大，使乳液胶粒彼此接触，发生凝聚现象。温度过高时，成膜剂乳液黏度变小，重力效应显著，聚合物趋向沉淀，形成凝胶，另外其中的乳化剂趋向分解，保护胶束几乎完全沉淀，特别是以各种聚乙烯醇为稳定剂的乳液，当温度升高时，稳定性降低。生产中就可以发现冬天、夏天和春秋季节沉淀的产生明显不同，为此我们在小循环罐上加了套层，根据环境温度的变化，向其中通入适温的水，保证浸润剂在使用过程中保持适当环境温度。再者，漏板对原丝涂油器有很高的温度辐射，使其中的浸润剂超过规定温度，为此我们在涂油器的盒子上加冷却水包装



(上接第8页)

表2 7628及2116电子布企业标准

电子布代号	经纱密度/根·25 mm ⁻¹	纬纱密度/根·25 mm ⁻¹	幅宽/mm
7628	43.5±2	31.5±2	1270+10 -0
2116	60.0±2	58.0±2	1270+10 -0

表4 G-75及E-225电子纱浆纱质量控制标准

工序类别	经纱规格	浆含量/%	上浆水分率/%
浆纱	G-75 1/0 0.7Z	2.1±0.3	0.1~0.35
整浆联合	G-75 1/0 0.7Z	2.4±0.3	0.1~0.35
整浆联合	E-255 1/0 0.7Z	4.9±0.6	0.1~0.8

表5 7628及2116电子布热-化学处理后有机物含量及抗拉强度标准

电子布代号	有机物含量	抗拉强度/N·25mm ⁻¹
7628	0.1±0.025	>300 (经纱) >250 (纬纱)
2116	0.1±0.04	>200 (经纱) >200 (纬纱)

56

置，取得较好效果。

3 结束语

增强型浸润剂的沉淀问题目前是玻璃纤维生产过程中比较棘手的问题，技术人员和生产人员都在寻找解决办法。通过本文的分析，要想减少沉淀的生成，一方面我们从原料寻找更好性能的替代品；另一方面要保证现有原料的正确使用，严格按照规定操作；还有就是从循环系统上不断改造，使其更适应浸润剂的循环。通过以上的这些工作，我们发现硬质纱的浸润剂循环管路使用时间延长了3~5天，软质纱的浸润剂循环管路使用时间延长了10天左右。再者，通过观察过滤器处沉淀物的多少和状态，我们可以判断出浸润剂及循环系统现状，对处理问题给出指导。我们坚信，通过一点一滴的经验积累和积极改造，能够使浸润剂产生沉淀的可能性降到最小。55



(上接第10页)

玻璃纤维隔板》的要求,有了更强的市场竞争力。

表3 改进前后产品测试对比

甲、乙两种纤维素混用	氯含量/%	单用甲厂纤维素	氯含量/%
样品1#	0.018	样品1#	0.0020
样品2#	0.023	样品2#	0.0017
样品3#	0.022	样品3#	0.0015
样品4#	0.020	样品4#	0.0012

2 结论

试验结果表明：乙厂的纤维素中含有较高的氯离子，是造成蓄电池用玻纤毡毡氯含量超标的主要原因，其次自来水中的氯离子，也是影响生产产品质量的次要因素。为了保证产品质量，生产中除了使用质量较好的化工原料以外，还应采用软化水或去离子水。通过化验和验收对化工原料进行严格把关，谨防不合格原料流入生产线，避免给企业带来不必要的损失及对企业形象带来的负面影响，使企业在市场竞争中立于不败之地。55